

DIE ANWENDUNG DER GAS-CHROMATOGRAPHIE BEI DER EDELGASGEWINNUNG

GERHARD GNAUCK

Forschungslaboratorium für Edelgase, VEB Technische Gase Werke, Berlin, Deutschland

ALLGEMEINES

Die Gas-Chromatographie hat in den letzten Jahren auf fast allen Gebieten der modernen Naturwissenschaft einen Siegeszug sondergleichen erlebt. Es soll in dieser Arbeit gezeigt werden, wie die oft schwierig zu lösenden Probleme der Edelgasgewinnung mit Hilfe der Gas-Chromatographie gelöst werden können.

Durch die Eigenart der Edelgase war man auch bisher fast ausschließlich auf physikalische Methoden angewiesen. Es sei hier nur die Spektroskopie, die Interferometrie und die Messung der Wärmeleitfähigkeit genannt. Diese natürlich sehr wertvollen Methoden sind aber fast nur für binäre Gasgemische verwendbar und sind zeitraubend. Besondere Schwierigkeiten brachte die Spurenbestimmung von Edelgasen oder die der Verunreinigungen in diesen Gasen mit sich. Diese Analysen konnten nur über langwierige, schwierige Anreicherungsverfahren ausgeführt werden.

Hier hat nun die Gas-Chromatographie einen ganz entscheidenden Fortschritt gebracht. Sie ermöglicht in den meisten Fällen ohne Anreicherung der Komponenten eine schnelle Untersuchung und kann so ohne weiteres für die analytische Kontrolle bei der Gewinnung der Edelgase eingesetzt werden. Mit den weiter unten beschriebenen Methoden können sowohl Spurenanalysen, wie auch Bestimmungen von hohen Konzentrationen ausgeführt werden. Im Folgenden sollen einige besonders markante Probleme der Edelgasanalytik behandelt werden.

APPARATIVES

Da es in den vergangenen Jahren schwer war, bei uns kommerzielle Geräte zu bekommen, haben wir ein für unsere Zwecke geeignetes Gerät selbst gebaut. Ein Schema ist in Abb. 1 dargestellt. Aus einer Stahlflasche (1) strömt über ein Feinreguliertventil (2) eine kontinuierliche Schleppegasmenge, die am Manometer (3) beobachtet werden kann. Der Reiniger (4) und der Trockner (5) sind zur Feinreinigung bestimmt, aber nicht in allen Fällen erforderlich. Durch die Vergleichszelle des Detektors (6) tritt nun das Gas in die Trennsäule (8) ein. Bei (7) wird die zu analysierende Probe eingegeben.

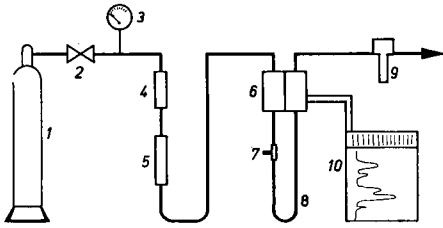


Abb. 1.—Schema einer Apparatur zur Gas-Chromatographie. 1, Schleppegas; 2, Nadelventil; 3, Manometer; 4, Reinigungsgefäß; 5, Trockner; 6, Wärmeleitzone; 7, Probeneingabe; 8, Trennsäule; 9, Strömungsmesser; und 10, Kompensograph.

Die getrennten Fraktionen werden durch das Schleppegas in die Meßkammer des Detektors (6) getragen und geben dort ein elektrisches Signal, das am Registriergerät (10) registriert wird. Mit dem Strömungsmesser (9) wird der Schleppegasstrom kontrolliert. Für die reine Edelgasanalyse wird ausschließlich die Gas-Adsorptions-Chromatographie (gas-solid-chromatography) angewendet. Für die meisten Analysen ist keine Thermostatierung der Trennsäule und des Detektors erforderlich, da die Trennung durch Verwendung moderner Adsorptionsmittel bei Raumtemperatur ausgeführt werden kann. Ein Chromatogramm eines Edelgasgemisches zeigt Abb. 2.

Trennsäulenfüllungen

Als wirksame Säulenmaterialien kommen bei dem hier beschriebenen Problem Zeolithe (Molekularsiebe), Aktivkohle und für einige Spezialzwecke Silikagel und Tonerde in Frage. Einen bedeutenden Fortschritt brachten uns zweifelsohne vor einigen Jahren die Molekularsiebe, die eine Lösung von verschiedenen Trennproblemen, z. B. O_2-N_2 , $Ar-N_2$, $He-Ne$ bei normaler Temperatur ermöglichten. Für die Zwecke der Edelgasanalytik haben sich besonders die Typen 5A und 13X ausgezeichnet bewährt. Diese Calcium- oder Natrium-Aluminiumsilikate werden vor Verwendung am besten einige Stunden bei $450^\circ C$ ausgeheizt und sind dann vollaktiv. Wenn durch Wasserdampfaufnahme die Trennwirksamkeit nachläßt genügt einfaches Erwärmen, um die Säule wieder voll leistungsfähig zu gestalten. Wir verwendeten Produkte der Linde Comp., New York und der Farbenfabrik Wolfen.

Theoretisch sind die Verhältnisse der Molekularsiebe in der Gas-Chromatographie noch nicht vollständig geklärt. Cremer [8] nimmt ein Zwischengebiet zwischen „gas-solid-chromatography“ und „gas-liquid-chromatography“ an und bezeichnet dieses Gebiet als Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie. Bayer [1] gibt an, daß sich bei Verwendung von Molekularsieben Einschlußverbindungen bilden und eine korrekte Einteilung schwierig sei. Fest steht nach verschiedenen eigenen Versuchen, daß die Trennergebnisse nicht durch reine Adsorptionsprozesse erklärt werden können und daß mindestens noch ein anderer Prozeß, wie z. B. Diffusion eine Rolle spielt. Eine reine Molekularsiebwirkung liegt ebenfalls nicht vor,

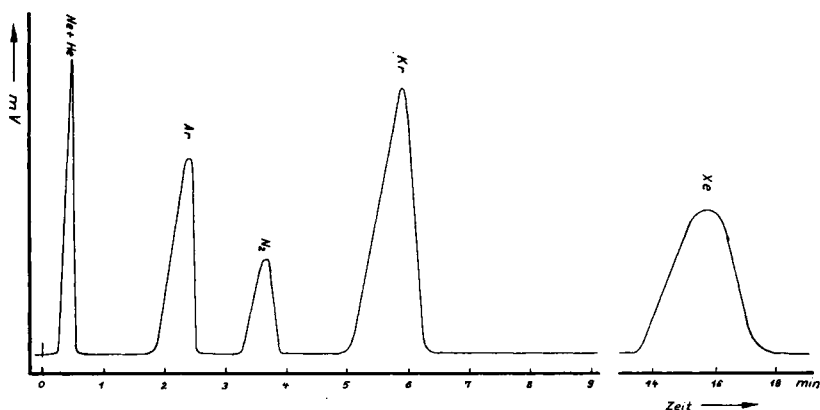


Abb. 2.—Chromatogramm eines Edelgasgemisches. Säulenfüllung: Molekularsieve 5 A (1 m); Gasmengenstrom: 50 ml/min; Schleppgas: Wasserstoff; und Temperatur 24°C.

obwohl der Name leicht zu dieser Annahme verleitet. Es wird aber in der Zukunft möglich sein, für bestimmte Trennprobleme synthetische Molekularsieve zu „züchten“. Man kann z. B. auch ein zur Trennung von Ar-N₂ nicht geeignetes Molekularsieve 4A durch Ionenaustausch der Na- gegen Cu-Ionen für diese Trennung brauchbar machen [5].

Als Aktivkohle wurde ein handelsübliches Produkt der Firma Feinchemie Eisenach verwendet und vor Gebrauch bei 500°C ausgeheizt.

Silikagel wurde in Form von Kieselgel A oder Supergel der Farbenfabrik Wolfen benutzt und ebenfalls vor Anwendung auf 350–400°C erhitzt. Als Tonerde wurde ein entsprechendes, für Zwecke der Gas-Chromatographie geeignetes Produkt der Leuna Werke angewendet.

Detektoren

Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle

Der zunächst noch am meisten verwendete Detektor ist die Wärmeleit-zelle. Wir haben sie mit bestem Erfolg für die meisten Probleme anwenden können. Eine besonders empfindliche, auch für viele Spurenanalysen geeignete Meßzelle wurde dazu von uns entwickelt. Auf Abb. 3 ist sie schematisch dargestellt. Wir benutzten das Teilstromprinzip. Als Meßfühler wurden Platin-Nickel-Bändchen in der Abmessung $4 \times 45 \mu$ verwendet. Dieses Material hat sich für Zwecke der Chromatographie bei niedrigen Temperaturen recht gut bewährt. Für Zwecke der Hochtemperatur-Chromatographie würde Platin-Iridium besser geeignet sein. Das Pt-Ni-Material macht bei $\sim 300^\circ\text{C}$ eine Gefügeänderung durch, die sich dann nachteilig durch Widerstandsänderung oder schlechte mechanische Festigkeit bemerkbar macht. In einer Kammer sind je zwei Bändchen gespannt, als Feder-

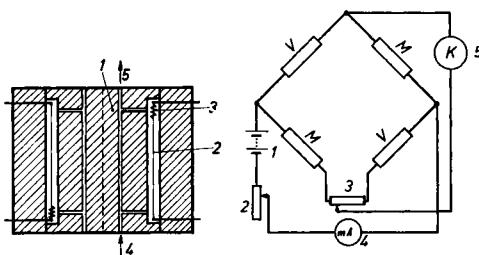


Abb. 3.—Elektrisches Schaltbild einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle für die Gas-Chromatographie. Links.—1, Zellenblock; 2, Meßfühler; 3, Spannfeder; 4, Gaseintritt; und 5, Gasaustritt. Rechts.—Teilstrom-Wärmeleitfähigkeitszelle. *V*, Vergleichszellen; *M*, Meßzellen; 1, Stromquelle 6–12 V; 2, Potentiometer; 3, Nullpunkt-Potentiometer; 4, Ampere-meter (mA); 5, Kompensationsschreiber.

material wurde eine Silber-Palladium-Legierung verwendet. Der Widerstand eines Bändchens wurde zwischen 40 und 50 Ω variiert.

Die Empfindlichkeit wurde nach der *S*-Wert Definition von Dimbat u. a. [3] bestimmt:

$$S = \frac{F_B \cdot E_S \cdot V_{\text{gas}} \cdot U_{\text{Papier}}}{\text{mg Substanz}}, \quad (1)$$

wo F_B = Fläche des Berges in cm^2 ; E_S = Schreiberempfindlichkeit mV/cm ; V_{gas} = Gasmengenstrom min/ml ; U_{Papier} = Papiergeschwindigkeit des Schreibers min/cm . Der *S*-Wert unserer Meßzelle lag bei 4000 (mV ml/mg) Stromstärke 300 mA, Wasserstoff als Schleppegas. Die Stromzuführungen und Dichtungen der Zelle sind aus Teflon hergestellt, Abb. 4. Wir konnten so eine sehr stabile, relativ einfach herzustellende, gasdichte Meßzelle bekommen.

Mikroflammen-Ionisationsdetektor

Für Zwecke der Bestimmung von Kohlenwasserstoff-Spurenverunreinigungen wurde ein Mikroflammen-Ionisationsdetektor verwendet. Durch Verbrennung der organischen Komponente in einer Wasserstoff-Flamme entstehen thermische Ionen. In einem angelegten Spannungsfeld entsteht ein Ionenstrom, der verstärkt wird, mit einem Schreiber kann er registriert werden.

In Abb. 5 ist der von uns verwendete Detektor schematisch dargestellt. Das Gehäuse (1) besteht aus Messing und wird zweckmäßigerweise, wenn keine Thermostatierung vorgesehen ist, von außen mit einer Heizwicklung versehen. Durch Wasserdampfbildungen im Innern entstehen sonst Funktionsstörungen. Die Brenndüse (4) besteht aus nichtrostendem Stahl und wird gleichzeitig als negative Elektrode (5) verwendet. Die Platinelektrode (3) ist in der Höhe veränderlich und wird so weit über der Flamme angebracht, daß sie nicht glüht. Es entstehen sonst Sekundärelektronen, die zu

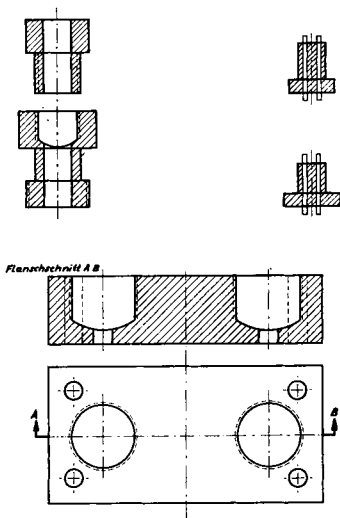


Abb. 4.

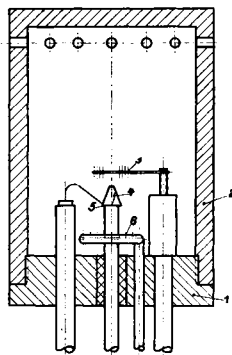


Abb. 5.

Abb. 5.—Mikroflammen-Ionisationsdetektor. 1, Gehäuse; 2, Deckel; 3, Pt-Elektrode; 4, Brenndüse; 5, Elektrode; und 6, Luftdüsen.

großen Störungen führen. Durch die Luftdüsen (6) wird zur Unterstützung der Verbrennung kontinuierlich gut gereinigte und getrocknete Luft zugeführt. Für Überlassung der Konstruktion und für wertvolle Instruktionen danke ich Herrn Dipl. Ing. Hennig vom Institut für Chemie- und Kälteausrüstung Dresden.

Dieser Detektor wurde vor allem für die Spurenbestimmung von Methan in Argon eingesetzt. Es konnten Konzentrationen von 1 ppm ohne weiteres gemessen werden. Für die Bestimmung von Azetylen in Sauerstoff wird dieser Detektor mit bestem Erfolg angewendet. Es gelingt dabei noch, 0,1 ppm C_2H_2 exakt zu bestimmen. Die Probemenge beträgt 1 ml. Bei Verwendung dieses Detektors muß vor allem auf eine gute Verstärkung Wert gelegt werden.

Radioaktiver Ionisationsdetektor

Da zunächst die Verwendung des Flammen-Ionisationsdetektors auf organische Moleküle beschränkt ist, wir aber in erster Linie Wert auf die Spurenbestimmung von anorganischen Gasen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff legen, haben wir uns näher mit der Brauchbarkeit eines radioaktiven Ionisationsdetektors befaßt. Die Arbeiten sind aber noch in vollem Gang, so daß endgültige Ergebnisse noch nicht gegeben werden können. Die bisherigen Resultate beweisen aber, daß mit diesem Detektor ein sehr wertvolles Gerät für die uns interessierenden Probleme zur Verfügung steht.

Durch eine energiereiche Strahlung läßt sich eine Substanz direkt oder indirekt ionisieren. Diese Ionen erzeugen in einem Spannungsfeld einen Ionenstrom, der verstärkt und gemessen werden kann. Die Ionisation kann z. B. über die angeregten, metastabilen Argonatome erfolgen. Detektoren dieser Art sind von Lovelock [12] beschrieben worden. Als Ionisationsquelle kommt in Frage ^{90}Sr , RaD, Tritium, ^{85}Kr . Der Grundionisationsstrom ist, da nur wenige Ionen am Strom beteiligt sind, sehr klein, für organische Moleküle dagegen sehr groß. Als Schleppgas wird meistens Argon verwendet. Anorganische Gase werden auf Grund des fast gleichen oder höheren Ionisationspotentials gegenüber Argon nicht oder nur sehr unempfindlich als negativer Ausschlag angezeigt. Wir haben zunächst Versuche mit einem kommerziellen Pye-Gerät durchgeführt. Die Versuche wurden mit freundlicher Genehmigung von Herrn Professor Dr. Jancke im Institut für Gerätebau der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin durchgeführt. Ich danke ebenfalls Herrn Karuseit und Herrn Dipl. Ing. Obst vom Institut für Gerätebau für ihre Unterstützung. Als Schleppgas wurde Neon verwendet. Aus apparativen Gründen konnte nur eine Detektorspannung von 1000 V verwendet werden. Es wurde eine Nachweisempfindlichkeit von 10 ppm Stickstoff in einer 10 ml Argonprobe erhalten. Nach neueren Versuchen ist es jedoch durchaus zu erwarten, daß die Nachweisgrenze noch erheblich weiter heruntergedrückt werden kann. Bei Verwendung von Helium als Schleppgas konnten wir trotz Erhöhung der Spannung auf 1750 V nur eine Nachweisempfindlichkeit von 100 ppm N_2 bekommen. Inzwischen sind einige neuere Arbeiten über den Nachweis von anorganischen Gasen und radioaktiven Ionisationsdetektoren bekannt geworden.

Willis [14] gibt zwischen Trennsäule und Detektor einen konstanten Strom von Aethylen oder Azetylen (1–100 ppm) zu bei Verwendung von Argon als Schleppgas. Der Grundionisationsstrom wird dadurch angehoben und die anorganischen Gase können dadurch sehr empfindlich nachgewiesen werden. Einfacher und eleganter in der Anwendung ist die Methode von Lesser [11]. Er schaltet zwischen Trennsäule und Detektor Tetrachlorbenzol. Da bei einer konstanten Temperatur auch ein konstanter Dampfdruck vorhanden ist, ist diese Zuführung von organischen Molekülen der schwierigen Gasdosierung vorzuziehen. Er gibt eine Nachweisempfindlichkeit von 10^{-5} ml an anorganischen Gasen an.

Es kann gesagt werden, daß mit diesen Detektoren der Spurennachweis von Edelgasverunreinigungen neue Impulse bekommen hat. Vor allem besticht immer wieder die enorme Schnelligkeit derartiger Analysen. In wenigen Minuten kann jetzt die Reinheit eines Edelgases kontrolliert werden, wozu früher oft Stunden oder Tage nötig waren.

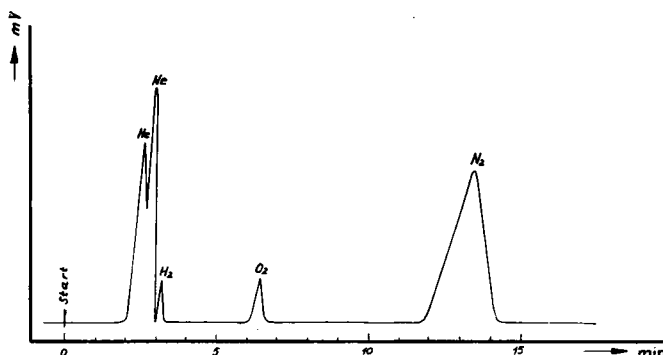


Abb. 6.—Trennung eines Gasgemisches aus der Kondensatorhaube eines Sauerstoffapparates. Säulenfüllung: Molekularsiebe 5A; Säulenlänge: 8 m; Schleppgas: Ar; Gasstrom: 100 ml/min; Temperatur: 23°C.

ANALYTISCHE TRENNUNG BEI DER EDELGASGEWINNUNG

Helium-Neon

Bei der Gewinnung der leichten Edelgase steht im Vordergrund die Analyse des Rohgases, das bei der Luftzerlegung anfällt. Vor allem ist hier eine schnelle Bestimmung des Stickstoffanteiles notwendig. Man arbeitet vorteilhaft mit einer 1 m Trennsäule mit Molekularsieben 5A oder 13X bei normaler Temperatur und Wasserstoff als Schleppgas. Der Gasstrom beträgt 50 ml/min. Helium und Neon kommen als ein Berg, dann Sauerstoff und Stickstoff getrennt. Zur Trennung des Stoffpaares Helium-Neon kann man zwei Methoden anwenden. Bei einer Temperatur von -196°C (77°K) werden an einer Aktivkohlesäule von 1 m Länge die beiden Komponenten glatt getrennt. Die Berge sind allerdings unsymmetrisch. Eine Molekularsiebsäule der gleichen Länge trennt bei dieser Temperatur nicht! Wir haben auf Vorschlag des Laboratoriums für Gasanalyse der Akademie der Wissenschaften der CSSR in Brünn von Herrn Janak und Herrn Tesarik [9] eine Trennmethode übernommen, die bei normaler Temperatur arbeitet (Abb. 6). An einer 8 m Molekularsiebsäule 5A wurde das Gasgemisch aus der Kondensatorhaube eines Sauerstoffapparates in einem Analysengang getrennt.

Helium-Neon wird allerdings nicht restlos bis zur Nulllinie getrennt, für eine quantitative Auswertung ist dieser Trenngrad jedoch ausreichend. Die Trennung Neon-Wasserstoff dagegen ist quantitativ. Als Schleppgas wird Argon in einem Mengenstrom von 100 ml/min verwendet. Die Analyse, zu der nach klassischen Methoden zwei bis drei Stunden erforderlich waren, kann jetzt in 15 Minuten vorgenommen werden. Zur Heliumbestimmung in einem Erdgas kann die Gas-Chromatographie gleichfalls mit großem Erfolg verwendet werden. In Abb. 7 ist ein Beispiel einer derartigen Analyse

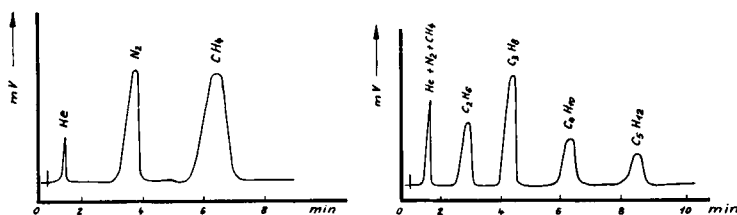


Abb. 7.—Chromatogramme einer Erdgasanalyse. *Links.*—Säulenfüllung: A-Kohle (1 m); Schleppegas: Wasserstoff; Gasmengenstrom: 45 ml/min; Temperatur: 22°C. *Rechts.*—Säulenfüllung: Tonerde + Triisobutylen (2 m); Schleppegas: Wasserstoff; Gasmengenstrom: 50 ml/min; Temperatur: 23°C.

gezeigt. Die vollständige Analyse muß jedoch mit zwei Trennsäulen vorgenommen werden. Eine Säule mit Molekularsieben 5A oder 13X trennt Helium-(Argon + Sauerstoff)-Stickstoff-Methan, die zweite Säule ist eine Flüssigkeits-Verteilungssäule, z. B. Sterchamol + 15% Triisobutylen, mit ihr können bei normaler Temperatur die Kohlenwasserstoffe bis C₅ getrennt werden.

Argon

Bei der Argonbestimmung steht im Vordergrund die Bestimmung des Dreistoffgemisches Sauerstoff-Argon-Stickstoff. Die direkte Trennung Sauerstoff-Argon war lange Zeit gas-chromatographisch nicht möglich. Selbst mit kurzen Molekularsiebsäulen bei reduzierter Temperatur konnten keine Trennungen erzielt werden, obwohl die Retentionsvolumina der einen Komponenten deutlich unterschiedlich waren. Es sind bisher zwei direkte Methoden bekannt geworden, die auch zu guten Trennungen führten. Vizard und Wynne [13] trennten das Stoffpaar mit 10 bis 15 m langen Molekularsiebsäulen 5A mit Wasserstoff als Schleppegas. Die ganze Analyse einschließlich des Stickstoffs dauerte jedoch 45 Minuten, was für viele Betriebsanalysen noch eine zu lange Zeitdauer bedeutet. Lard und Horn [10] trennen Argon-Sauerstoff an einer 2 m Molekularsiebsäule 5A bei einer Temperatur von -72°C und Helium als Schleppegas mit einem Gasmengenstrom von 100 ml/min. Die ganze Bestimmung dauert ungefähr 15 Minuten.

In der Praxis der Argongewinnung, bei der es sehr oft auf ein schnelles Ergebnis ankommt, wenden wir folgende Methode an. Sauerstoff wird gesondert bestimmt, die Analysenprobe wird mit Wasserstoff als Schleppegas über einen Palladiumkontakt geleitet, woran Sauerstoff bei normaler Temperatur katalytisch verbrannt wird. Argon-Stickstoff wird dann an einer Molekularsiebsäule von 1 m glatt getrennt. Man kann auch gleich die Molekularsiebsäule mit einer ca 0,5 prozentigen Palladiumschicht beladen und kommt so mit einer Säule aus. Die Säule muß jedoch nach 30 bis 40 Analysen infolge Wasserdampfbeladung regeneriert werden. Wenn

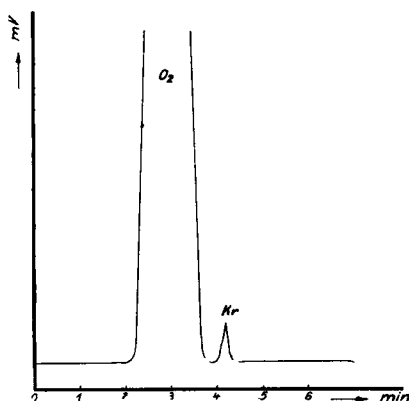


Abb. 8.—Nachweis von 5×10^{-5} ml Krypton. Säulenfüllung: Molekularsiebe 5 A; Säulenlänge: 4 m; Schleppgas: H_2 ; Gas-mengenstrom: 50 ml/min; und Temperatur: $22^\circ C$.

man mit einer reinen Molekularsiebsäule und einer mit Palladium beladenen Molekularsiebsäule arbeitet, kann man in zwei Proben aus der Höhendifferenz des Argon- und des Argon-Sauerstoff-Berges auch den Sauerstoffanteil mit bestimmen. Bei der Argongewinnung aus dem Restgas der Ammoniaksynthese ist zu bestimmen Argon-Stickstoff-Methan. Da die Trennung Stickstoff-Methan mit Molekularsieben $13\times$ günstiger durchgeführt werden kann, verwendet man zweckmäßig diese Säulen. Jungnickel [7] erwähnt derartige Analysen.

Zur Bestimmung von Methanspuren kann man normalerweise unter 100 ppm die Wärmeleitzone als Detektor nicht mehr verwenden. Auch die Anwendung großer Probemengen führt hier nicht zum Ziel, da man eine Säule nicht mit beliebiger Gasmenge belasten kann. Man verwendet hier den Mikroflammen-Ionisationsdetektor und kann bereits mit einer Probemenge von 1 ml 1 ppm CH_4 nachweisen. Verwendet wird eine 1 m Silikagelsäule, Wasserstoff mit einem Mengenstrom von 25 ml/min.

Stickstoff in Argon kann mit unserer Wärmeleitzone bis zu 10 ppm herunter gemessen werden. Normalerweise ist unter 100 ppm diese Art von Detektoren nicht mehr brauchbar. Hierbei wird dann, wie oben beschrieben, der radioaktive Ionisationsdetektor ein weites Anwendungsgebiet finden.

Krypton-Xenon

Eins der wichtigsten Probleme bei der Gewinnung der Edelgase Krypton und Xenon ist die Spurenanalyse von Krypton. Bisher konnte Krypton direkt bis zu einer Konzentration von 500 ppm bestimmt werden. Bei Anwendung von 100 ml Probe und Entfernung des Sauerstoffs konnte 1 ppm nachgewiesen werden [6]. Mit der jetzt verwendeten Wärmeleitzone gelingt es noch, 5×10^{-5} ml (5 ppm) direkt nachzuweisen (Abb. 8).

Da bei der Kryptongewinnung auch immer Methan vorhanden ist, be-

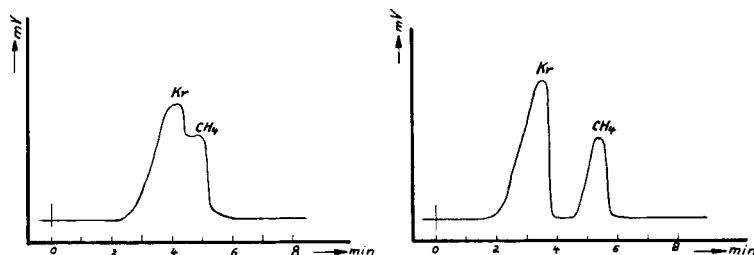


Abb. 9.—*Links.*—Trennung Kr-CH₄. Säulenfüllung: Molekularsieve 5A; Säulenlänge: 1 m; Schleppegas: H₂; Gasmengenstrom: 40 ml/min; und Temperatur: 22°C. *Rechts.*—Trennung Kr-CH₄. Säulenfüllung: Molekularsieve 5A + Aktivkohle; Säulenlänge: 1 m; Schleppegas: H₂; Gasmengenstrom: 40 ml/min; und Temperatur: 22°C.

reitet die Trennung Krypton-Methan einige Schwierigkeiten. Bei Anwendung von Molekularsieben 5A bekommt man meistens nur sehr schlechte Trennungen. Eine Lösung brachte hier die Anwendung einer gemischten Säule, die Mischung bestand aus Aktivkohle und Molekularsieben 5A im Verhältnis 1:10, Abb. 9. Es wird am günstigsten mit einer 2 m Säule und Wasserstoff als Schleppegas mit einem Gasmengenstrom von 50 ml/min gearbeitet.

Ein weiteres Problem ist die Spurenanalyse von Azetylen, das sich gefährlich bei der Gewinnung der schweren Edelgase anreichern kann und schon oft die Ursache folgenschwerer Explosionen gewesen ist. Herkömmliche Methoden sind viel zu langwierig, sodaß auch hier die Gas-Chromatographie einen wesentlichen Fortschritt brachte.

Es ist jetzt möglich, 0,1 ppm Azetylen in 1 ml Gasprobe mit Hilfe des Mikroflammen-Ionisationsdetektors nachzuweisen. Frenzel [4] hat darüber schon berichtet. Es können gleichzeitig die anderen Kohlenwasserstoffe mit getrennt und bestimmt werden. Verwendet wird eine Silkagel-oder Tonerde-Säule von 1 m Länge und Wasserstoff mit einem Mengenstrom von 25 ml/min als Schleppegas. Die Anwendung eines radioaktiven Ionisationsdetektors dürfte hier gleichfalls möglich sein und zu guten Ergebnissen führen.

Quantitative Auswertung

Die zweifelsohne beste und schnellste quantitative Auswertung ist die Anwendung eines Integrators. Voraussetzung dazu ist allerdings eine vollständige Trennung der einzelnen Komponenten eines Gasgemisches. Der mittlere Fehler dieser Methode liegt bei 1,5%. Ein vielfach benutztes Verfahren ist die Verwendung des Produktes aus Berghöhe \times Breite in der halben Berghöhe.

$$h \cdot \frac{b}{2}. \quad (2)$$

Diese Flächenbestimmung der quantitativen Auswertung ist schon von

Cremer [2] vorgeschlagen worden und findet seitdem vielfältige Anwendung. Voraussetzung für eine möglichst geringe Fehlergrenze ist die Symmetrie der Kurve, sie soll möglichst einer Gauss'schen Glockenkurve entsprechen. Die größtmögliche Näherung an diese Forderung setzt eine gute Säulenfüllung, bei Adsorptionsmitteln besonders wichtig, und einen guten Detektor voraus. Wir haben bei Überprüfung einiger Berge eine gute Näherung an eine ideale Gauss'sche Kurve erhalten. Der mittlere Fehler dieser Methode liegt bei 2%.

Ein viel benutztes und in der Praxis gut bewährtes Verfahren ist die Verwendung von Eichgasen, die bei unserem Problem relativ leicht herzustellen sind. Durch Anwendung dieser Standardgemische kann man die genauesten Analyseergebnisse erhalten. Wir konnten den mittleren Fehler in fast allen Fällen unter 1% halten. Durch Aufstellung von Eichkurven mit diesen Gemischen kann man dann auch leicht eine Auswertung an Hand von Berghöhen vornehmen.

Mögliche Automatisierung

Die Gas-Chromatographie, als verhältnismäßig junge Methode der analytischen Chemie, hat sich in kurzer Zeit ein Anwendungsgebiet in der Betriebsüberwachung der gesamten chemischen Verfahrenstechnik erobert. Es kann grundsätzlich festgestellt werden, daß die Gas-Chromatographie — und das ist eine ihrer hervorragenden Eigenschaften — automatisierbar ist. Es gibt heute schon eine Anzahl von Prozeßkontrollen, z. B. in Destillationskolonnen, die gas-chromatographisch voll automatisch durchgeführt werden können. Darauf aufbauend kann dann diese Methode für die Regeltechnik eingesetzt werden. Im Handel erscheinen laufend neu automatische komplette Geräte und Einzelteile, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

Es wird aber auch bei uns in kurzer Zeit möglich sein, die gesamte Edeltgasherstellung in den hauptsächlichsten Stufen vollautomatisch mit Hilfe der Gas-Chromatographie zu überwachen.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach allgemeinen Angaben über die Edelgasanalyse und die Vorteile der Anwendung der Gas-chromatographie werden die Apparatur und die Säulenfüllungen beschrieben. Es wird besonders auf die Molekularsiebe eingegangen. Als Detektoren finden eine hochempfindliche Wärmeleitfähigkeitszelle, ein Flammen-Ionisationsdetektor und ein radioaktiver Strahlen-Ionisationsdetektor Anwendung. Auf Einzelteile dieser Detektoren wird näher eingegangen. An analytischen Trennungen werden die bei der Gewinnung von Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon auftretenden

Probleme beschrieben und auf Spurenanalysen hingewiesen. Zum Schluß wird die quantitative Auswertung und die mögliche Automatisierung kurz diskutiert.

LITERATUR

1. BAYER, Gas-Chromatographie. Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
2. CREMER und MÜLLER, *Z. Elektrochem.* **55**, 553 (1951).
3. DIMBAT, PORTER und STROSS, *Analyt. Chem.* **28**, 290 (1956).
4. FRENZEL, 2. *Symposium Gas-Chromatographie DDR Böhlen 1959*. Im Druck.
5. GNAUCK, G., 2. *Symposium Gas-Chromatographie DDR Böhlen 1959*. Im Druck.
6. GNAUCK, G. und FRENZEL, *Abhandl. deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. u. Biol.* **9**, 162 (1959).
7. JUNGNIKEL, *Technik* **14**, 438 (1959).
8. KEULEMANS-CREMER, Gas-Chromatographie. S. 182/183. Verlag Chemie Weinheim, 1959.
9. KREJZI und TESÁRIK, *Coll. Czechoslovak. Chem. Commun.* **25**, 691 (1960).
10. LARD und HORN, *Anal. Chem.* **32**, 878 (1960).
11. LESSER, Vortrag 59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft f. physikalische Chemie Mai 1960 in Bonn.
12. LOVELOCK, *J. Chromatography* **1**, 35 (1958).
13. VIZARD und WYNNE, *Chem. and Ind.* 196 (1959).
14. WILLIS, *Nature* **184**, 894 (1959).